



ÖSTERREICHISCHES PATENTAMT

Klasse: 12 c, 17

Int. Cl.: C 07 d

PATENTSCHRIFT NR. 252913

Ausgabetag: 10. März 1967

PERSTORP AKTIEBOLAG IN PERSTORP (SCHWEDEN)

Verfahren zur Herstellung von Trioxan

Angemeldet am 29. Dezember 1964 (A 11018/64). — Beginn der Patentdauer: 15. Juli 1966.

Als Erfinder werden genannt: Per Gustaf Magnus Flodin, Per Kornfeldt und Jonn Inge Gardshol in Perstorp.

Trioxan, das ein cyclisches Trimer von Formaldehyd darstellt, wird gewöhnlich durch Destillation einer Lösung von Formaldehyd in Wasser in Gegenwart eines sauren Katalysators hergestellt. Diese Methode beruht auf dem Abdestillieren eines azeotropen Gemisches, das aus Trioxan, Formaldehyd und Wasser besteht, aus dem Reaktionsgemisch. Der Siedepunkt des azeotropen Gemisches liegt bei 92—93 ° C.
5 Dieser Prozeß erfordert die Anwendung einer verhältnismäßig komplizierten und teuren Apparatur, weil einerseits der Siedepunkt des azeotropen Gemisches sehr nahe dem von Wasser liegt und andererseits die Apparatur gegen Säure beständig sein muß. Das Verfahren liefert einen geringen Umsatz in der Zeiteinheit, bezogen auf den Rauminhalt der Apparatur, und verursacht nicht unwesentliche Verluste an Formaldehyd durch die Bildung von Nebenprodukten, die sich in dem gewonnenen Trioxan vorfinden.
10 Der Zweck der vorliegenden Erfindung ist die Schaffung eines neuen und verbesserten Verfahrens zur Herstellung von Trioxan.

Es hat sich überraschenderweise gezeigt, daß Trioxan in guter Ausbeute von etwa 25—50% gewonnen werden kann, wenn der Formaldehyd in gasförmiger, monomerer Form eingesetzt und als saurer Katalysator, mit welchem der gasförmige Formaldehyd in Berührung gebracht wird, ein solcher vom Typus der
15 Lewis-Säuren verwendet wird. Der gasförmige Formaldehyd kann unverdünnt oder mit z. B. inerten Gasen vermischt sein, wobei im letztgenannten Falle der Formaldehydgehalt vorzugsweise größer als 5 Vol.-% ist.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es nicht notwendig, ein vollständig trockenes Formaldehydgas anzuwenden. Wasserdampf kann in verhältnismäßig großen Mengen vorhanden sein, doch soll, im Hinblick
20 auf die Gefahr von Schwierigkeiten im Katalysatorbett durch Bildung von Paraformaldehyd, eine gewisse obere Grenze eingehalten werden. Im allgemeinen wird man bis zu 20% Wasserdampf zulassen können. Vorzugsweise sollen höchstens etwa 10% Wasserdampf, z. B. 1—7% Wasserdampf, bezogen auf das Gewicht des Formaldehyds, vorhanden sein.

Es wird auch bevorzugt, einen solchen gasförmigen Formaldehyd einzusetzen, der der Hauptsache
25 nach frei ist von Methanoldampf und höchstens etwa 3%, vorzugsweise höchstens 1% Methanol, bezogen auf das Gewicht des Formaldehyds, enthält.

Der Katalysator soll vorzugsweise eine starke Lewis-Säure sein, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure, Zinkchlorid, Sulfonsäuren oder Ionenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird der Katalysator auf einem Träger
30 gebräuchlicher Type, z. B. auf Silikagel, Tonerde, Holzkohle oder anderen handelsüblichen Trägermaterialien, suspendiert bzw. aufgebracht. Die Temperatur des Katalysators soll während der Reaktion zweckmäßig in einem Bereich von 60 bis 150 ° C, vorzugsweise zwischen 90 und 120 ° C, liegen. Die untere Temperaturgrenze wird auf Grund der Gefahr der Bildung von Paraformaldehyd festgelegt, während die obere Grenze durch eine Verminderung des Umwandlungsgrades gegeben ist.

35 Das Verfahren gemäß der Erfindung liefert nur eine sehr geringe Menge von unerwünschten Nebenprodukten. Nicht umgesetzter Formaldehyd kann daher, nach Abtrennung des gebildeten Trioxans, in die Reaktionszone zurückgeführt werden, so daß hohe Gesamtausbeuten erreicht werden können. Bei der praktischen Ausführung des Verfahrens wird es bevorzugt, das Trioxan aus der Reaktionszone nach Maßgabe seiner Bildung kontinuierlich abzuleiten.

40 Die Abtrennung des Trioxans kann auf verschiedenen Wegen erfolgen, beispielsweise durch Herausköhlen des gebildeten Trioxans oder durch Verwendung chlorierter Kohlenwasserstoffe, die gute selektive Lösungsmittel für Trioxan sind, aber Formaldehyd schlecht lösen. Eine andere Methode besteht darin, nicht umgesetzten Formaldehyd in den Reaktionsgasen polymerisieren zu lassen oder ihn mit einer anderen Substanz unter Bildung eines schwerverflüchtigen Produktes zur Umsetzung zu bringen, das dann
45 später von dem in der Gasphase zurückbleibenden Trioxan abgetrennt werden kann. Man kann z. B. das gasförmige Reaktionsprodukt, das außer Inertgas hauptsächlich aus einer Mischung von gasförmigem

Trioxan und monomeres, gasförmigem Formaldehyd besteht, mit einem Polyalkohol in Berührung bringen. Dabei reagiert der monomere Formaldehyd mit dem Alkohol unter Bildung einer nicht verflüchtigen Verbindung, wobei das Trioxan gasförmig bleibt und später sublimiert oder in einer anderen Substanz absorbiert werden kann.

Die folgenden Ausführungsbeispiele im Laboratoriumsmaßstab sollen die praktische Anwendung der Erfindung näher erläutern.

Beispiel 1: α -Polyoxymethylen wird kontinuierlich in einem Dreihalskolben von 3 l Inhalt eingeleitet, wobei die Zufuhrgeschwindigkeit 180 g/h (6 gmol) beträgt. Zur gleichen Zeit wird gasförmiger Stickstoff in einer Menge von 75 l/h eingeleitet. Der Kolben wird in einem Temperaturbereich von 180 bis 200 °C gehalten, bei welcher Temperatur das α -Polyoxymethylen zu monomeren Formaldehyd zersetzt wird. Der gesamte Gasdurchsatz beträgt ungefähr 200 l/h. Das Gas wird durch ummantelte, auf einer Temperatur von etwa 100 °C gehaltene Glasrohre zu dem Oberteil eines vertikal angeordneten Katalysatorrohres von 2 x 75 cm geleitet, das auf 90 °C erhitzt wird. Die Katalysatormasse besteht aus feinkörnigem Silikagel, das 10 Gew.-% Phosphorsäure enthält. Zur Bereitung der Katalysatormasse wird die Säure mit dem Silikagel gut vermischt und sodann mehrere Stunden lang auf 220 °C erhitzt. Die aus dem unteren Teil des Katalysatorrohres ausströmenden Gase werden in eine Waschkolonne geleitet, in welcher das Trioxan und der Formaldehyd in Wasser absorbiert werden.

Nach 3 h wird der Versuch beendet. Der Trioxangehalt in der Waschflüssigkeit wurde gaschromatographisch bestimmt, wogegen der Formaldehydgehalt titrimetrisch nach der Bisulfitmethode ermittelt wurde.

Die Analysenergebnisse zeigten, daß 38% des in die Katalysatorkolonne eingeleiteten Formaldehyds in Trioxan umgewandelt worden waren. Durch Ausschütteln des Waschwassers mit Methylenchlorid und Verdampfen des Lösungsmittels wurden 180 g Trioxan erhalten.

Beispiele 2—5: Beispiel 1 wurde wiederholt, wobei aber die Menge der dem Silikagel zugemischten Phosphorsäure geändert wurde. Die Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt:

Beispiel Nr.	H ₃ PO ₄ -Menge in Gew.-%, bezogen auf den Träger SiO ₂	Trioxan-Ausbeute in % des zugeführten Formaldehyds
2	0	0,1
3	1	3,1
1	10	38
4	20	50
5	40	39

Beispiele 6—9: Es wurde nach Beispiel 1 gearbeitet, wobei lediglich die Temperatur des Mantels der Katalysatorkolonne variiert wurde. Die erzielten Resultate sind in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben:

Beispiel Nr.	Temperatur im Mantel des Katalysatorrohres	Trioxan-Ausbeute in % des zugeführten Formaldehyds
6	80	25
1	90	38
7	110	27
8	140	1,4
9	150	0,1

Beispiele 10—13: Es wurde wieder nach Beispiel 1 gearbeitet, doch wurden andere Materialien vom Typus der Lewis-Säuren angewendet, wie die nachfolgende Tabelle zeigt:

Beispiel Nr.	Katalysator	Katalysator-Menge in Gew.-%, bezogen auf den Träger	Trioxan-Ausbeute in % des zugeführten Formaldehyds
1	H ₃ PO ₄ + Silikagel	10	38
10	H ₂ SO ₄ + Silikagel	10	43
11	H ₂ SO ₄ + Silikagel	1	40
12	ZnCl ₂ + Silikagel	10	25
13	Ionenaustauscher mit Sulfonsäuregruppen	—	2

Die Erfindung ist nicht auf die vorstehend genannten Ausführungsbeispiele beschränkt, sondern kann in verschiedener Weise im Rahmen der Erfindung abgewandelt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich besonders für die kontinuierliche Herstellung von Trioxan und gibt dabei wesentliche technische und wirtschaftliche Vorteile.

Obwohl nur eine begrenzte Anzahl von Beispielen betreffend die Verwendung von Lewis-Säuren gebracht wurden, läßt sich die Methode allgemein anwenden, wenn man verschiedene Materialien benützt, die die Eigenschaften von Lewis-Säuren haben. Derartige Materialien sind im Schrifttum näher beschrieben.

PATENTANSPRÜCHE:

1. Verfahren zur Herstellung von Trioxan aus Formaldehyd in Anwesenheit eines sauren Katalysators, dadurch gekennzeichnet, daß der Formaldehyd in gasförmiger, monomerer Form eingesetzt und als saurer Katalysator, mit welchem der gasförmige Formaldehyd in Berührung gebracht wird, ein solcher vom Typus der Lewis-Säuren verwendet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trioxan aus der Reaktionszone nach Maßgabe seiner Bildung kontinuierlich abgeleitet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die als Katalysator eingesetzte Lewis-Säure auf einem Träger, wie Silikagel, Tonerde, Holzkohle od. dgl., verteilt ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur des Katalysators zwischen 60 und 150 ° C, vorzugsweise zwischen 90 und 120 ° C, gehalten wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der monomere gasförmige Formaldehyd mit anderen, inerten Gasen, insbesondere Stickstoff, vermischt wird.
6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trioxan aus den Gasen des Reaktors durch Verwendung selektiver Lösungsmittel, wie z. B. halogener Kohlenwasserstoffe, abgetrennt wird.
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der nicht umgewandelte Formaldehyd in den Reaktionsgasen polymerisiert oder mit einer anderen Substanz zu einer schwer verflüchtigen Verbindung umgesetzt wird, wobei das Trioxan in der gasförmigen Phase bleibt.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß mit einer Schwefelsäure oder Phosphorsäure enthaltenden Katalysator gearbeitet wird.
9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein gasförmiger Formaldehyd eingesetzt wird, der höchstens etwa 20%, vorzugsweise höchstens etwa 10%, z. B. 1—7% Wasserdampf, bezogen auf das Gewicht des Formaldehyds, enthält.
10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß ein gasförmiger Formaldehyd eingesetzt wird, der der Hauptsache nach frei ist von Methanoldampf und höchstens etwa 3%, vorzugsweise höchstens 1% Methanol, bezogen auf das Gewicht des Formaldehyds, enthält.